

\*\*本系統專利資料僅供參考，不作為准駁依據，所有資料以經濟部智慧財產局公告為準 | 中文造字安裝程式：(約1.6M)


2/4

00211624 -- 核准公告專利公報資料

第900213號公告專利公報資料

訂購此篇專

\*\*以下資料為公告原始資料，如欲查詢該案異動資訊，請點選權利異動或雜項資料選

衍生自巨環化合物先質之貴金屬觸媒材料，其製備方法及活化石支撐貴金屬之方法	
專利公告號	00211624 說明書影像 / 圖式影像 / 權利異動 / 雜項資料 / 
卷號	20
期號	24
公告日期	1993/08/21
專利類型	發明
國際專利分類號	H01M 4/90
申請案號	081103425
申請日期	1992/05/01
申請人	詹森馬西公司；英國
發明人	大衛湯普謝特 格雷漢艾倫哈德斯 蘇珊喬伊庫柏
代理人資訊	鄭自添；台北市敦化南路二段七十七號八樓
摘要	<p>一種衍生自含貴金屬的巨環化合物先質之貴金屬觸媒材料，其中所含的貴金屬之氧化態為零且選自鉑、鈀、鈦、鐵、銻、銱、銀和金。此種材料可以利用例如電壓掃掠之類的方法將化合物活化而製得。此種材料在做為燃料電池觸媒使用時顯示在活性和對於去活化作用之抗性方面都獲致有效的改良。</p> <div data-bbox="1209 1134 1502 1386" data-label="Text"> <p>FP05-0249 -00 TLW-TB 07.5.17 OA</p> </div>
申請專利範圍	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 一種衍生自含巨環化合物先質之貴金屬觸媒材料，其係做為碳撐體支撐於 B E T 表面積為 0~2000m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> 的高表面積的碳上，此種觸媒材料中含零氧化狀態之貴金屬選自鉑、鈀、鈦、鐵、銻、銱、銀和金。</li> <li>2. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒材料，其中觸媒材料是在先質上面進行活化程序所製得之產物。</li> <li>3. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒材料，其中貴金屬為鉑或銱。</li> <li>4. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒材料，其中巨環化合物中之巨環分子為 N4 一鉗化合物。</li> <li>5. 如申請專利範圍第 4 項之觸媒材料，其中巨環分子為氮素或四氮雜環烯。</li> <li>6. 如申請專利範圍第 1 或 5 項之觸媒材料，其中高表面積碳為導電性石墨化碳。</li> <li>7. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒材料，其中該碳具 30~400m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> 之 B E T 表面積。</li> <li>8. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒材料，其中貴金屬之填充量佔碳撐體之 0.05~20 重量%。</li> <li>9. 如申請專利範圍第 8 項之觸媒材料，其中貴金屬之填充量佔碳撐體之 0.1~10 重量%。</li> <li>10. 一種觸媒材料，其係衍生自含貴金屬的巨環化合物先質且此巨環化合物是一種 n4 一鉗化合物，及經一個含導電石墨化之碳的高表面積之碳</li> </ol>

支撐著，且碳之 D E T 表面積為  $0 \sim 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，其中觸媒材料所含之貴金屬係選自於鉑、鈀、鈳、鐵、鋅、銥、銀和金，在 300 氧化狀態下，其填充量點碳撐體之 0.05~20 重量%。

11. 一種燃料電池，其係至少具有一個塗佈著如申請專利範圍第 1 或 10 項之觸媒材料的電極。

12. 一種電極，其係塗佈著如申請專利範圍第 1 或 10 項中的觸媒材料。

13. 一種製備碳支撐含貴金屬的巨環化合物先質之方法，此先質為如申請專利範圍 1 或 10 項中的觸媒材料之先質，其步驟包括將貴金屬巨環化合物溶在水性或有機溶劑中形成溶液，然後將導電性碳加入溶液中，接著將巨環化合物材料吸附到碳撐體上面，最後將碳支撐巨環化合物材料分離。

14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中溶液在碳加入之後再攪攪 1~16 小時。

15. 一種活化碳支撐貴金屬之方法，其中該貴金屬含有如申請專利範圍第 1 或 10 項之觸媒材料之巨環化合物先質，此活化作用可以使得金屬之氧化狀態改變，其步驟包括重複地掃掠一外加電位給帶有碳支撐巨環化合物先質並且沉浸在酸性電解液中之電極。

16. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中外加電位是介於 0.05~2.0 V 之間。

211624

公

8\*3x

3x

申請日期	81.5.1
案 號	81103425
類 別	HOIM 9/90

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

## 發明 專利說明書 (82年3月修正)

一、發明 創作名稱	中 文	衍生自巨環化合物先質之貴金屬觸媒材料 ，其製備方法及活化碳支撐貴金屬之方法
	英 文	CATALYST MATERIAL DERIVED FROM PRECIOUS METAL-CONTAINING MACROCYCLIC COMPOUND PRECURSORS, THE METHOD FOR PREPARAT- ING THEREOF AND THE METHOD FOR ACTIVATING THE CARBON-SUPPORTED PRECIOUS METAL
二、發明人 創作	姓 名	1. 蘇珊喬伊庫柏 Susan Joy Cooper 2. 格雷漢艾倫哈德斯 Graham Alan Hards 3. 大衛湯普謝特 David Thompsett
	籍 貫 (國籍)	1. - 3. 均為英國籍
	住、居所	1. 英國利德汀RG1 20B法蘭西斯街9號 2. 英國奧克森OX10 8BG 華林福特克洛馬西吉福特克洛西山莊176號 3. 英國利德汀RG4 8HL 凱伯山姆西菲德路47號
三、申請人	姓 名 (名稱)	詹森馬西公司 Johnson Matthey Public Limited Company
	籍 貫 (國籍)	英國籍
	住、居所 (事務所)	英國EC1N 8JP倫敦哈頓園78號
	代表人 姓 名	艾恩卡邁克爾韋區阿特 Ian Carmichael WISHART

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

四、中文發明摘要(發明之名稱： 衍生自巨環化合物先質之貴金屬觸媒材料，其製備方法及活化碳支撐貴金屬之方法)

一種衍生自含貴金屬的巨環化合物先質之貴金屬觸媒材料，其中所含的貴金屬之氧化態為零且選自鉑、鈀、鈳、銲、銨、銨、銀和金。此種材料可以利用例如電壓掃掠之類的方法將化合物活化而製得。此種材料在做為燃料電池觸媒使用時顯示在活性和對於去活化作用之抗性方面都獲致有效的改良。

英文發明摘要(發明之名稱：CATALYST MATERIAL DERIVED FROM PRECIOUS METAL- )  
CONTAINING MACROCYCLIC COMPOUND PRECURSORS, THE  
METHOD FOR PREPARATING THEREOF AND THE METHOD  
FOR ACTIVATING THE CARBON-SUPPORTED PRECIOUS  
METAL

An improved catalyst material is derived from a precious metal-containing macrocyclic compound precursor, which contains precious metal selected from the group platinum, palladium, ruthenium, osmium, rhodium, iridium, silver and gold in zero oxidation state. The material may be produced by activating the compound, for example by a voltage sweep. The material offers useful improvements in activity and resistance to de-activation, when used as a fuel cell catalyst.

附註：本案已向 英 國(地區) 申請專利，申請日期：1991.5.4.案號：9109751.9

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

## 五、發明說明 (1)

本發明是關於改良之觸媒材料，尤指特別適用於燃料電池和電池組之觸媒材料。

在一燃料電池中，可能是利用氫、烴或含氧燃料（例如甲醇）等燃料在燃料電極（陽極）中氧化，而氧則在陰極還原。而與電極接觸之電解質（可能為鹼性或酸性，也可能為液態或固態）則塗佈著電觸媒（electrocatalyst）。目前已有許多關於此類燃料電池電觸媒之研究。

磷酸燃料電池（PAFC）通常是以濃磷酸電解液型態在介於 180-220℃ 之間的溫度下操作。適用於陽極或陰極之任何材料對於溫度都必須相當安定，如此則燃料電池可以在有磷酸存在的情況下操作並維持適度的活性。

質子交換膜燃料電池（PEMFC）是另一類酸性電解質燃料電池，其中的電解質為固態質子導電型聚合物。PEMFC 通常是在介於 80-100℃ 之間的溫度下操作。

PAFC 是已經相當接近商業化的燃料電池，並且已有很多的示範單位（demonstration units），尤其在日本，有相當大的經濟及環保壓力使其必須減少烴燃料之進口，以斷絕來自發電之污染排放。我們可以預見 PAFC 將會出現在具有數百萬瓦公用電力的發電市場之應用中，以及出現在結合熱與動力（亦即共生系統）介於 50-數百千瓦的範圍之系統中。PEMFC 所提供的功率密度（power density）遠高於 PAFC，因此可以在低很多的溫度下有效操作。由於這個原因，此類型燃料電池之示範單位已被建立以便在不同

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (2)

的應用中進行評估。美國方面對此特別感興趣，因為當地對於汽車污染排放的持續關切使得將來內燃機之應用受到限制。

然而，有很多人考慮到此類燃料電池無法達到示範階段，因為其功率輸出相對於投資成本而言稍嫌太低。不管是PAFC或PEMFC，功率輸出會部份受到陰極觸媒的活性和耐久性之限制。提高陰極觸媒之活性和安定性可以在相同的效率下導致更高以及持久的功率密度。每單位功率之投資成本因此可以隨其性能比例性地降低。在整套燃料電池組之成本中，陰極觸媒之成本只佔極小部份，因此提高燃料電池組之功率密度所降低的每單位功率之投資成本與觸媒本身之價值毫不相干。因此一般承認具有改良性能之陰極觸媒對於降低每單位功率之投資成本相當具有價值。

除了改良觸媒活性的需要之外，對於含此類觸媒之電極在燃料電池的整個壽命期中都必須維持高活性（最理想的是性能完全沒有衰減）也是相當重要的。

在燃料電池之技術領域上大家承認的具備酸性電解質之燃料電池（例如PAFC和PEMFC）的電極之“標準”觸媒配方是由鉑組成，其可能只有鉑自身或為合金，例如具備高表面積之碳黑（亦即金屬粉），或支撐在高表面積導電性碳基質材料上面。最具活性之觸媒是支撐在高表面積導電性碳之上面者，其製造技術包括複合鉑溶液化學，其中很多仍屬於專利方法。例如 H Petrow and R Allen (USP 3,992,512) 所公開之方法，其中是將非常細小的膠質鉑粒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

## 五、發明說明 (3)

子從溶液中吸附到碳撐體上面。其在碳中形成非常小的鉑微晶體 (15-30Å)，這使得觸媒具備非常高的活性。關於鉑之合金觸媒 (通常是 III-VI 族過渡金屬系列) 最常被卑金屬吸附到在碳觸媒上預成形之鉑上面，接著在高於 700℃ 之溫度下加熱形成合金。此類材料比純鉑觸媒具備更高的活性，並且是在例如 PAFC 之類的酸性電解質燃料電池中已發展出的最具活性之觸媒。此類合金材料參見 USP 4,447,506 中公開之內容。

以下將適當地定義活性這個名詞。活性的定義是當用觸媒製成一電極時，在一給定的電壓 (亦即效率) 下，所能獲致的最大電流除以電極中活性觸媒重量之值。因此又稱為 "質量活性 (mass activity)"。當對不同的觸媒做比較時，活性的增加即表示在相同的活性觸媒金屬含量下電流密度的增加。在現有技術中大家一致同意，若以純氧做為反應劑，並在 180℃ 之 100% 磷酸中做為氧還原陰極使用時，最具活性的支撐在碳觸媒上的鉑之活性在 900mV 下相對於 SHE (標準氫電極) 是介於 30-40mA/g<sup>-1</sup>Pt 之間。

(參見 P Ross, Precious Metal 1986, International Precious Metal Institute, Allentown, PA, 1986, P355-363; L Keck et al, 1st International Fuel Cell Workshop, Tokyo, Sept 16th 1989, P29-39; F Luczak, D Landsman, USP 4,447,506)。對於合金化而言，最具活性的鉑合金觸媒之活性有記錄的 (在前述參考文獻中也有提到) 是介於 50-60mA/g<sup>-1</sup>Pt 之間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (4)

在燃料電池實際的操作過程中，電池是在固定的電流密度輸出下操作，並且盡可能維持高而穩定的電池電壓以維持高效率和高功率輸出。對於PAFC而言，含此種鉑觸媒之陰極的電壓性能之降低速率通常是每操作1000小時降低1-10mV。造成此種降低現象的部份原因是由於燒結作用，活性觸媒粒子在燒結時很容易聚結，可能是由於表面遷移或溶解／再沉澱之故，因而造成有效表面積的減少，最後造成活性的降低。而若陰極溶入電解液時即可能造成鉑的永久損失。有報告指出(J Aragane, J Electrochemical Society, 135, 844, 1988)，當PAFC操作4500小時之後陰極中即有60%之鉑由於溶解而損失掉。此種鉑電觸媒性能之損失是燃料電池中所遭遇到的最嚴重之技術問題。

提高PAFC之溫度、壓力和電位都會加速觸媒之去活化程序。

因此關於具備良好安定性的活性觸媒之發展是相當迫切需要的。並且已有很多計劃正在進行當中。

以含金屬的巨環化合物做為燃料電池觸媒之研究已行之多年。但是這些研究幾乎都不注重卑金屬巨環化合物之應用。巨環化合物的定義是其中具有九個或九個以上的環狀化合物（包括所有雜原子）和三個或三個以上的配位原子。(Coordination Chemistry of Macrocyclic Compound, G A Melson, Plenum Press, New York & London, 1979)。適用的金屬巨環化合物為 N4-鉗合(chelate)化合物，例如酞菁素(phthalocyanine)，卟啉(porphyrin) 和四

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)



## 五、發明說明 (5)

氮雜環烯 (tetraazaannulene)。

雖然在這些材料中有一些被發現可以做為鹼性電解質 (例如氫氧化鉀) 中燃料電池陰極使用, 但是其關於活性 (尤其是安定性) 等之性能卻不適用於較被廣泛使用的酸性電解質燃料電池。事實上在一般常使用的電解液濃度和溫度等操作條件下, 此類材料完全不適於酸性電解質燃料電池。

GB 2,164,785 A 中揭示以過渡金屬酞氧素化合物做為觸媒材料之應用。其中是使用鉑酞氧素做為陰極, 並以 6M 鹼性氫氧化鉀鹼性溶液做為電解質。Van Veen et al. (Electrochimica Acta, 24 921-928, 1979) 中討論到數種 Pt, Pd, Ru, Fe, Co, Mn 和 Zn 之巨環化合物, 用  $H_2SO_4$  或 KOH 做為電解液時之活性。Van Veen et al. (Ber Bunsenges Phys Chem, 85, 693-700, 1981; and J chem Soc, Faraday Trans 1, 77, 2827-2843, 1981) 另外還公開其他數種巨環化合物之活性的測定。例子之一是銥(III) 中-四-(對異丙基苯基)卟啉銥 [iridium(III) meso-tetra (para-isopropylphenyl) porphyrin chloridel, 其經熱處理之後, 在 850mV 及 23°C 的 4M  $H_2SO_4$  電解液中, 顯示之氧還原活性為  $2.2mA\text{mg}^{-1}$  觸媒。NL 8003387 也揭示一種碳支撐銥(III) 中-四-(對異丙基苯基)卟啉銥電觸媒材料, 其中所載在 850mV 下之氧還原活性為  $2.0mA\text{mg}^{-1}$  觸媒。而經在 1.0A 中操作 16 小時之後之損耗為 10mV。

Yeager et al, (DOE Report October 1984 LBL-185

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (6)

42) 揭示一種支撐在高表面積活性碳上之  $\mu$ -氧-二(鐵(III)) 中-(對甲氧基苯基)卟啉 [ $\mu$ -oxo-di(iron(III) meso-tetra (para-methoxyphenyl) porphyrin)] 觸媒材料做為陰極使用，並以 85% 磷酸則做為電解液之應用。在 100℃ 的 85% 磷酸中以氧做為還原劑評估時，在 900mV 下之活性最高達 5.0 mA/g<sup>2</sup> 鐵。據其中所載，用此種觸媒組成之陰極，只在 100℃ 之溫度下，及在 100 mA/cm<sup>2</sup> 之電流密度下操作 7.5 小時之後，性能衰減了 60mV。就做為酸性電解質中之巨環化合物材料而言，雖然其為記錄所載的具最高性能者，但其衰減率仍然離可應用之程度甚遠。此外，報告中也指出此種材料在高於 100℃ 之溫度下不夠安定，因此就高於 180℃ 下操作之實際磷酸燃料電池而言，其仍然無法應用。

在所有現有技術中，真正的觸媒是巨環化合物本身，其特徵是中心金屬原子物種具氧化型態；亦即其價態大於零。就現有技術而言，是在惰性氣氛中對材料進行熱處理以改良觸媒之活性和耐久性。此類熱處理對於巨環化合物之部份降解有明顯的效果，並且可以在觸媒和撐體之間發生緊密的交互作用。其結果會使得觸媒更具耐久性和（有時候）更具活性，即使對於在磷酸燃料電池狀況下不具良好活性和安定性之觸媒也是一樣。（Yeager，參見上面之敘述）。此種材料並沒有進行活化程序以改變金屬之化學狀態。這一點參見 K Wiesener et al (Mater Chem Phys, 22, 457, 1989) 中之討論。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

## 五、發明說明 (7)

我們發明的嶄新觸媒材料經證實比所有的現有技術材料在催化燃料電池反應方面具有更高之活性，並且在酸性電解質方面也比所有的現有技術材料具有更強之安定性。

此種嶄新的觸媒材料是支撐在高表面積碳上，其衍生自含貴金屬之巨環化合物的先質 (precursor)。所謂先質先進行一活化程序，如此將可以改變觸媒金屬之化學狀態而產生貴金屬觸媒材料。

因此，本發明是提供一種衍生自含貴金屬之巨環化合物的先質並且支撐在高表面積碳上之觸媒材料，此種觸媒材料含有氧化態為零之貴金屬。

先質材料最好是進行活化程序以使得觸媒材料含有氧化態為零之貴金屬。

本發明也提供一種燃料電池，其中至少具備一塗佈本發明電觸媒材料之電極。

本發明另外還提供一種塗佈本發明觸媒材料之電極。

適用的貴金屬為鉑族金屬，Pt, Pd, Ru, Os, Rh, Ir, 金和銀。較佳的貴金屬為鉑或鈷。適用的巨環化合物為N4-銕合化合物，其中較佳的是酞肼素，卟啉和四氮雜環烯。最佳的巨環化合物為酞肼素或四氮雜環烯。

適用的碳撐體可以從市面上購得。其可以依特殊應用另外製備。較佳的碳為高導電性油爐黑 (oil furnace black) 及乙炔黑 (acetylene black)。碳撐體主要是非晶質或石墨質。其可以從市面上購得，或做特殊熱處理以提高其石墨性質。其中特佳的是石墨化碳。碳撐體材料之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (8)

Brunauer, Emmett and Teller (BET) 表面積通常是介於 0-2000  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  之間，例如介於 30-400  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  之間。

貴金屬巨環化合物之填充量佔碳撐體之 0.1-70 重量%，而以介於 0.1-30 重量% 之間較佳。

貴金屬之填充量佔碳撐體之 0.05-20 重量%，而以介於 0.1-10 重量% 之間較佳。

本發明更進一步的提供一種製備觸媒材料的碳支撐先質之方法，其步驟如下：首先將貴金屬巨環化合物溶解在水性或有機溶劑中形成溶液，然後將碳加入溶液中，接著將巨環化合物材料吸附到碳撐體上面，最後分離碳支撐巨環材料。

最好是利用攪拌幫助巨環材料的吸附。並且最好能維持 1-16 小時。在本發明方法中，最好是將貴金屬巨環化合物溶解在 13-16 莫耳濃度的硫酸中形成溶液。

碳支撐巨環先質可以根據本發明方法或任何已知方法具備。

本發明也提供一種將先質材料活化以製備本發明觸媒材料之方法（其中金屬原子物種之氧化態已有改變），其步驟包括外加一電位給帶有碳支撐巨環觸媒先質之電極，此電極是沉浸在酸性電解液中，並且在給定極限範圍內周期性地重複此電位數個循環。

帶有巨環先質材料之電極可以利用傳統方法製備。其步驟通常如下：首先將材料分散在一疏水性材料之懸浮液中（例如 PTFE），接著將分散液塗佈到例如 PTFE 之類的防

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

## 五、發明說明 (9)

水石墨紙或碳布上，然後在含氧氣氛（例如空氣）或惰性氣氛（例如氬氣）中燒結已塗佈好之基質。

在本發明方法中，較好是將含有巨環觸媒之電極活化以製成活性材料，其方法是在高溫磷酸中至少撈掠10次外加 0.05-2.0V（較好是介於0.5-1.2V之間）之電位（相對於動態氫電極（DHE）而言）。然而，其他將巨環先質材料活化之方法則不需要製造電極，例如使用漿液或懸浮液電化學電池，浸在熱濃酸中以氣體沖吹，以及氣相熱處理，或在控制氣氛中或大氣壓中處理等方法均適用。

觸媒材料可以在燃料電池中做為陰極使用以進行氧還原反應，或做為陽極使用以進行氫氧化反應。如果觸媒材料是在燃料電池中做為陽極使用，則氫燃料中可以含有微量的一氧化碳（例如至多不超過 5體積%）。

雖然本發明材料特別適用於PAFC和PEMFC中，並且本文對於前者之應用已有詳細之敘述，但很明顯的此種材料也適用於其他燃料電池或其他應用，例如做為電池組之電極，或做為其他化學程序之觸媒使用。

本發明將在以下各例子中做更詳盡之敘述，這些例子僅做解說而不具限制性。每一例子中之觸媒都根據各例最上頭所述之方法製成試驗電極。

關於“活化”，“電化學金屬表面積（ECA）”，“比活性”，和“耐久性”等性質是根據下章所述方法測定。而所使用的“氣體擴散電極”之製法是利用傳統技術中常用之方法先將觸媒與PTFE混合，然後塗佈到防水石墨紙上

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (10)

面，而後燒結。此外，在另一類使用之電極中，PTFE之用量低到足以使得電極結構完全被  $180^{\circ}\text{C}$  之電解液潤濕。此即大家熟知之“沉浸型電極(flooded electrode)”[參見 H Kunz and G Gruver (J Electrochemical Soc, 122, 1279, 1975) 和 P Stonehart and P Ross (Electrochim Acta, 21, 441, 1976) 中之敘述]。

活性是每單位重量存在的觸媒材料氧還原能力之量度，通常稱為質量活性。在各種電流密度之下的過電壓是以  $180^{\circ}\text{C}$  的 100% 磷酸，在一大氣壓下使用氫和空氣做為反應劑利用電化學半電池測定。以一串聯的內電阻自由電位測量相對於動態氫參考電極(DHE)之流過試驗電極之電流，同時也測量質量活性，其單位是  $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$  總觸媒材料，或  $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$  電極中存在的鉑金屬，其可以依選擇的電位對無內電阻之電極電位作圖後計算得到。“氣體擴散”和“沉浸”型電極都可用以測量質量活性。使用沉浸型電極的優點是所有存在電極上之觸媒材料都可以被電解液潤濕，因此可用以測量活性。因此對於不同的觸媒材料之活性可以獲得較佳之比較。

就氣體擴散電極而言，畫出電位對於質量活性之對數值顯出一線性區域，即大家熟知之“Tafel 區”，其梯度值稱為“Tafel 斜率”，是依觸媒之本質和操作條件而定，本文定義為“x”。就沉浸型電極而言，在相同的圖上面通常可以看到兩個分開的線性區域，其中一區電流密度較低，其斜率也等於“x”，另一區電流密度較高，通常

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

## 五、發明說明 (11)

其值等於“2x”。這是由於在沉浸型電極中氣體傳遞到活性觸媒位置的阻力所造成的結果。就沉浸型電極而言，任何給定的電位所要測得之實際質量活性可以利用動力學控制斜率以梯度“x”外插到測量電位而得到。

“電化學金屬表面積(ECA)”是代表在電極上面鉑金屬觸媒外露的表面積，其單位為  $\text{m}^2\text{g}^{-1}\text{Pt}$ 。ECA 是根據 S Gilman, J Electroanal Chem, 7, 382, 1964 中所述之方法測定。此方法之根據是使用周期伏安法(cyclic voltammetry)以接近氫開方的電位在活性觸媒表面上沉積並剝開一單層的氫塗佈層之原理。氫的吸附是在由電觸媒材料組成之完全潤濕的電極上測定。測定氫吸附所造成的電荷，利用關係式  $1 \text{ cm}^2\text{Pt} = 210 \mu\text{C}$  (C=庫侖)，並測量觸媒之電化學表面積。

可以看出為了提高觸媒材料之質量活性，必須增加觸媒之有效表面積(例如降低粒徑)。在此情況下並不意謂著觸媒表面之本質活性(intrinsic activity)必須改變。其他提高質量活性之方法是實際提高表面之本質活性。此即大家熟知之“比活性”，其定義如同氧還原電流，以上述相同方法測得，其可以由每單位活性觸媒金屬之表面積而得。其單位為  $\mu\text{Acm}^{-2}$  觸媒表面積，是由質量活性除以電化學金屬表面積而得。此為不同表面積的觸媒活性之基本量度。

為了評估觸媒材料在較為實際的燃料電池操作條件下之長期耐久性，我們發展出一種加速“耐久性”試驗。我

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (12)

們再度使用沉浸型氣體擴散電極，因為其優點是可將由於電極結構和電解液潤濕程度的不同造成的性能上效果之變異消除，而使我們只觀察到由於觸媒的安定性造成的性能變化。耐久性之測量是外加一電流靜負載（亦即固定電流密度）給電極，以純氧做為反應劑，在 180℃ 的 100% 磷酸中測量，並記錄電極電壓隨著時間之變化。這些操作條件比實際燃料電池操作條件更為嚴重，故此種試驗可以在比燃料電池系統之實際設計壽命期更短的時間內獲得觸媒耐久性之有關資料。

I. 用於氧還原反應的電極之活性

## 例 1

衍生自鉑酞肼素之鉑觸媒

本製法為 G3 2164785A 中所述之沉澱法。在室溫下將鉑 肼素 (0.068g) 溶在 18.4M 硫酸 (25cm<sup>3</sup>) 中即製得含 0.87 重量 % 鉑之觸媒材料的鉑酞肼素先質。將溶液攪拌，然後加入石墨化 Shawinigan 碳 (2.0g) 和 BET 表面積為 55 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> 之乙炔黑碳，（未石墨化的 Shawinigan 碳係得自 Chevron Chemicals, Houston, Texas, USA）而形成黏稠漿液，接著攪拌 15 分鐘。攪拌持續大約 30 分鐘，同時以滴狀方式加水 (30cm<sup>3</sup>) 進去，然後利用冰浴冷卻漿液。在室溫下再繼續冷卻一小時。接著將漿液過濾並用水沖洗直到



## 五、發明說明 (13)

上清液之 pH 值達 pH6 為止。最終製得的過濾觸媒材料先質在 105℃ 下乾燥。

含 30 重量 %PTFE 之疏水性氣體擴散電極是使用上述傳統方法以此種巨環觸媒先質材料製成。在 350℃ 的空氣中熱處理 15 分鐘之後即完成電極之製備。電極在進行活性測定之前先予以活化，方法是將電極置放在電化學半電池中，然後外加 0.05-1.20V 之電位（相對於 DHE 而言）掃掠至少 10 次，條件是在 180℃ 的 100% 磷酸電解液中，而空氣是從電極樣品之氣體測下面流過。

例 2

衍生自鉍酞氧素之鉍觸媒

如例 1 所述方法製備含 0.062 重量 %Ir 之觸媒材料的 3.5% 鉍酞氧素先質。如例 1 所述將電極活化製成活性觸媒材料。

例 3

衍生自鉑酞氧素之鉑觸媒

根據本發明方法製備觸媒材料之鉑酞氧素先質。將鉑酞氧素 (0.064g) 溶在 14M 硫酸 (50cm<sup>3</sup>) 中。然後在室溫下將乾燥的石墨化 Shawinigan 碳 (2.0g) 加入溶液中形成漿液之後保持在室溫下攪拌 16 小時。接著將漿液過濾並用水

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (14)

沖洗直到上清洗液之 pH 值達 pH 5.5-6 為止。此種製法為  
 吸附法，利用發射光譜分析觸媒含 0.64 重量 %Pt。

氣體擴散電極之製備和活化程序依例 1 所述方法進行  
 。

## 例 4

衍生自鉍酞肟素之鉍觸媒

如例 3 所述方法製備填充 0.22 重量 %Ir 之碳支撐鉍  
 酞肟素材料。如例 1 所述將觸媒活化。

用 180℃ 的 100% 磷酸做為電解液依上述方法對例 1, 2  
 , 3 和 4 測試其氧還原反應之活性。所得到的電壓對電流  
 密度 (單位  $\text{mA cm}^{-2}$  (鉑族金屬)) 極化曲線 (polarisation  
 curve) 示於圖 1 中。

用 180℃ 的 100% 磷酸做為電解液對例 1, 2, 3 和 4 測  
 定其氧還原反應之質量活性 (相對於 DHE 而言)，所得測  
 定值示於表 1 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

## 五、發明說明 (15)

表 1

例號	觸媒先質	分析值 (重量%金屬)	質量活性	
			(mA $g^{-1}$ 先質 在 850mV 下)	(mA $g^{-1}$ 金屬 在 900 mV 下)
1	鉑酞肼素	0.87% Pt	9.5	12.0
2	銱酞肼素	0.62% Ir	11.5	16.0
3	鉑酞肼素	0.64% Pt	13.0	16.0
4	銱酞肼素	0.22% Ir	14.6	46.0

表 1 中的數據顯示其中的巨環觸媒先質在在 850mV 下於酸性電解質中之活性 (單位 mA $g^{-1}$ ) 優於所有現有技術中巨環基觸媒估計的活性值。此外，根據本發明方法製備之觸媒，例 3 和 4，也比例 1 和 2，以及依所屬技術領域中一般常用的沉澱法製得之觸媒優異。

## 例 5

衍生自鉑酞肼素之鉑觸媒

根據本發明所公開之方法製備本發明另一種嶄新觸媒材料。將鉑酞肼素 (1.234g) 溶在 14M 硫酸 (1000cm<sup>3</sup>) 中。將 BET 表面積為 252m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> 之乾燥的石墨化 Ketjenblack

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (16)

EC300J 碳 (4.0g) (未石墨化 Ketjenblack 係得自 Akzo Chemie Nederland bv, Amersfoort, Netherlands) 加入溶液中形成漿液，然後保持在室溫下攪拌 16 小時。接著將漿液過濾並依序用硫酸 (50cm<sup>3</sup>) 和去礦質水沖洗直到上清液之 pH 值達 pH 5.5-6 為止。如此製得之材料在 105℃ 之空氣中乾燥。此一製法為吸附法，製得的觸媒先質經分析含 4.7 重量 %Pt。

如上所述用鉑酞氧素材料製造沉浸型電極，使用含 10 % PTFE 之電極，而不是像一般製造氣體擴散電極中較高之含量。此外，在 330℃ 下燒結以使得電極製備完全。

使用 180℃ 的 100% 磷酸對數個上述類型之電極進行活化，以 930 分鐘的時間及 30mVs<sup>-1</sup> 之速率用 1.05-1.35V 之電位（相對於 DHE）掃掠，同時氮氣從電極之氣體側流過。接著使用氮氣做為反應氣體測量電流密度和過電壓。

改變較高電位極限對於觸媒材料所顯現的活性之效果示於圖 2 中。從數據中可以明顯看出掃掠更高正電位的增加可以提高最終製得的活性觸媒材料之質量活性。圖 2 也顯示由先質材料組成的電極在以周期性地介於 0.05V 到高正電位之間的電位進行活化步驟之前測得之活性。其顯示由鉑酞氧素組成之先質材料（其中鉑之氧化態為 +2）對於氧還原反應具有非常低的活性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

## 五、發明說明 (17)

例 6

## 衍生自鉑四氮雜環烯之鉑觸媒

使用四氮雜環烯巨環先質根據本發明公開之方法製備本發明另一種嶄新觸媒材料。將 [Dibenzo[b,i]1,4,8,11-tetraazacyclotetradecinato]platinum(II), (PtTADA), (0.06g) 溶在 14M 硫酸 (150cm<sup>3</sup>) 中。然後將乾燥的石墨化 Shawinigan 乙炔黑碳 (1.0g) 加入溶液中形成漿液，保持在室溫下攪拌 16 小時。將漿液過濾後陸續用硫酸 (50cm<sup>3</sup>) 及去礦質水沖洗直到上清液之 pH 值達 pH 5.5-6.0 為止。如此製得之材料在 105℃ 之空氣中乾燥。此種製法為吸附法，製得的觸媒先質經分析含 2.2 重量 % Pt。使用 30 重量 % 之 PTFE 製造氣體擴散電極，接著在 350℃ 之空氣中燒結。依上述方法將電極活化，以上限電位 1.20V (相對於 DHE) 掃掠 1000 分鐘，同時以氮氣流過試驗電極之氣體側下面。雖然製造的是氣體擴散電極，但以電化學測量顯示在活化過程中結構完全沉浸，此一結果證實其具備沉浸型電極行為。

比較例 A

## 依傳統方法製備之鉑觸媒

目前一般燃料電池中常用到的傳統鉑觸媒材料之製法如下：在 60℃ 下以 5 分鐘的時間將乙炔黑碳 (450g) 加入水

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (18)

(70升)中形成漿液。然後將碳酸氫鈉(116.5g)水溶液(700 cm<sup>3</sup>)加入漿液中，攪拌 5分鐘之後，在 100℃下加熱 30分鐘。接著以 12分鐘的時間將鉑(50g)溶液〔氯鉑酸水溶液(2000cm<sup>3</sup>)〕加入漿液中。漿液在沸騰 2小時之後冷卻到 90℃。然後加入 1%甲醛溶液(1400cm<sup>3</sup>)，再使漿液沸騰 1小時，接著過濾，用不含可溶性氯離子之水沖洗。如此製得之鉑觸媒材料在 105℃下乾燥，觸媒經分析含 9.73 重量 %Pt。

比較例 B

## 鉑／鎳合金觸媒

根據 US 5,068,161 中所述方法製備由鉑與鎳組成（鉑之填充量為 10 重量 %）之傳統合金觸媒。將 Shawinigan 乙炔黑(44.1g)加入去礦質水(2000cm<sup>3</sup>)中，然後攪拌 15 分鐘形成均勻漿液。接著將碳酸氫鈉(15.49g)加入漿液中之後攪拌 5分鐘。漿液之溫度升高到 100℃之後維持在沸騰狀態下 30分鐘。隨後再以 5分鐘的時間將溶在去礦質水(60cm<sup>3</sup>)中之鉑(5.0g)溶液（氯鉑酸水溶液）從漿液液面下加入。漿液在沸騰 5分鐘之後以 10分鐘的時間加入溶在去礦質水(50cm<sup>3</sup>)中之鎳(0.9g)溶液〔硝酸鹽(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 4.46g)水溶液〕。漿液進一步再沸騰 2小時。接著以 10分鐘的時間加入稀釋到 39cm<sup>3</sup>之甲醛溶液(3.9cm<sup>3</sup>)。漿液再沸騰 60分鐘之後過濾除掉上清液，然後用去礦質

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

## 五、發明說明 (19)

水沖洗以除掉可溶性氯化物。不含氯的濾餅在80℃下真空乾燥直到水分含量低於2%為止。接著在流動氬氣氣氛中將材料加熱到930℃之溫度，維持在此溫度60分鐘而形成合金。如此製得之觸媒中含9.69重量%Pt，1.65重量%Ni，並且Pt: Ni之原子比 = 64: 36。

如上所述製備比較例A和例B，以及例5之沉浸型電極。例5用以上所述之方法活化，以相對於DHE 1.32V之電位掃掠。例5和例6以及比較例A和比較例B之電極用180℃之100%磷酸評估其氧還原反應之活性。質量活性之計算是使用對電極進行Pt分析之方法，此方法是在試驗之後計算在試驗過程中損耗的任何金屬量。所得到的電壓對質量活性之極化曲線示於圖3中。

如上所述，若以電壓對電流密度（或質量活性）之對數值作圖，沉浸型電極顯示其極化曲線具有兩個線性部份。以較低電流之線性斜率外插到選定的測量電位(900mV)可以直接比較以質量活性或比活性表示之不同類型之觸媒。外插結果示於表2中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (20)

表 2

例 號	質 量 活 性	
	(mA $g^{-1}$ Pt, 在 900 mV 下)	
比較例 A	(Pt)	33
比較例 B	(Pt/Ni)	53
例 5	(PtPc)	103
例 6	(PtTADA)	75

從表 2 中之數據可以看出，比較例 A 和比較例 B 的外插質量活性值與傳統碳支撐純鉑和鉑／卑金屬合金觸媒者相當吻合。

圖 3 與表 2 之結果顯示本發明觸媒在質量活性方面顯然比傳統鉑族金屬觸媒優異的多。

## II. 在氫還原過程中以電位損耗表示之電極耐久性

比較例 A 和比較例 B 以及例 5 製成的沉澱型電極用氧做為反應劑，以 180℃ 之 100% 磷酸在電流靜負載（固定電流密度，亦即負載）控制 6 小時之時間試驗其耐久性。例 5 之電極用 180℃ 之 100% 磷酸予以活化，以 930 分鐘之時間及 30 mV s $^{-1}$  之速率掃描 0.05-1.05V 之電位（相對於 DHE

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)



## 五、發明說明 (24)

), 同時以氫氣流經電極之氣體側。在每一例子中之電流靜負載試驗, 其負載均設定到使其獲致 850-800mV (相對於 DHE) 之初始電位。大家都知道觸媒之去活化作用相當依賴外加的操作電位, 而電流密度之影響效果卻相當小。

比較例 A 在負載  $50 \text{mAcm}^{-2}$  6 小時之後, 其電位降低了 130mV, 而在相同條件下, 比較例 B 之電位則降了 105mV。例 5 在負載  $\text{mAcm}^{-2}$  6 小時之後則只有 20mV 之電位降。

結果示於圖 4 中。其中數據明顯地證實本發明觸媒材料與現行的觸媒材料比較, 對於觸媒之去活化作用之抗性高出許多。

### III. 電觸媒材料之本質

例 5 之活性材料的物理本質利用 X-射線光電子分光術 (XPS) 與周期伏安法偵測, 此兩種方法都是在所屬技術領域方面的工作者一般常使用到的描述觸媒材料表面特性之方法。

例 5 對活性觸媒之巨環先質以及對試驗電極在予以活化形成之本發明活性觸媒進行分析, 顯示出鉑氧化態之改變 (表 3 和圖 5)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (22)

表 3

樣品	Pt4f <sub>7/2</sub> 結合能
鉑酞肟素巨環先質	73.6
"活化的" 鉑觸媒電極	71.5

在做為氧還原反應觸媒使用之後，鉑結合能從73.6eV轉變為71.5eV，這代表鉑氧化態從(+2)轉變到(0)。同時這也顯示例5中之活性觸媒材料中鉑之氧化態為(0)。

周期伏安法是傳統鉑觸媒用以測定其活性觸媒金屬表面積之一種技術。如上所述，ECA量度可以顯示氧化態為(0)的鉑金屬之外露表面積。鉑(0)之周期伏安圖在電位0-0.3V(相對於DHE)之範圍內具有獨一無二的特徵信號，一般認為這是由於吸附氫在鉑(0)表面上形成單層塗佈層所致。圖6顯示比較例A和例5分別做為氧還原反應觸媒使用之後周期伏安值。表4顯示從每一伏安圖中計算到之ECA值。

## 五、發明說明 (23)

表 4

例 號	ECA ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}\text{Pt}$ )	比 活 性 ( $\mu\text{Acm}^{-2}\text{Pt}$ )
比較例 A	50	58
例 5	17	604

從這些伏安圖中可以明顯看出雖然本發明觸媒材料是由氧化態為(0)之鉑組成，但並沒有像傳統鉑(0)觸媒一樣的方式吸附氫。周期伏安法顯示例5之觸媒所吸附的氫與比較例A相比其吸附量少了很多。然而，如上所示，例5之觸媒的質量活性證實其比較優異。

利用表2之質量活性值與ECA數據計算表面之比活性，所得結果示於表4中。

現有技術中常見到的記錄指出傳統碳支撐鉑觸媒之比活性化介於 $30\text{--}60\mu\text{Acm}^{-2}$ 之間（參見 L J Bregoli in *Electrochim Acta*, 23, 489(1978)）。比較例A顯示其比活性介於此一範圍。然而，例5證實其比活性比起前人記載的任何鉑或鉑基觸媒系統高出許多。事實上，改變活化掃掠之正電位範圍 $1.05\text{--}1.35\text{V}$ （相對於DHE），可以測出其比活性化介於 $200\text{--}600\mu\text{Acm}^{-2}$ 之間。

無論這些非所預期的結果如何解釋，本發明材料都是

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (24)

鉑氧化態為(0)之型態，如上面所證實的，這與依傳統方法製得之鉑(0)顯然有大不相同之性質，尤其在與傳統材料相比之下，其特別可以顯示出較大的質量活性以及增強的安定性，因此其可以獲致較高的輸出性能及較長的操作壽命。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

六、申請專利範圍

第 81103425 號「衍生自巨環化合物先質之貴金屬觸媒材料，其製備方法及活化碳支撐貴金屬之方法」專利案

(82年6月修正)

1. 一種衍生自含巨環化合物先質之貴金屬觸媒材料，其係做為碳撐體支撐於 BET 表面積為  $0 \sim 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  的高表面積的碳上，此種觸媒材料中含零氧化狀態之貴金屬選自鉑、鈮、鈳、鈳、鉻、鈷、銀和金。
2. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒材料，其中觸媒材料是在先質上面進行活化程序所製得之產物。
3. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒材料，其中貴金屬為鉑或鈷。
4. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒材料，其中巨環化合物中之巨環分子為 N4- 銻合化合物。
5. 如申請專利範圍第 4 項之觸媒材料，其中巨環分子為氮素或四氮雜環烯。
6. 如申請專利範圍第 1 或 5 項之觸媒材料，其中高表面積碳為導電性石墨化碳。
7. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒材料，其中該碳具  $30 \sim 400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  之 BET 表面積。
8. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒材料，其中貴金屬之填充量佔碳撐體之  $0.05 \sim 20$  重量 %。
9. 如申請專利範圍第 8 項之觸媒材料，其中貴金屬之填充

## 六、申請專利範圍

量佔碳撐體之 0.1~10 重量%。

10. 一種觸媒材料，其係衍生自含貴金屬的巨環化合物先質且此巨環化合物是一種 n4-錯合化合物，及經一個含導電石墨化之碳的高表面積之碳支撐著，且碳之 BET 表面積為  $0 \sim 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，其中觸媒材料所含之貴金屬係選自於鉑、鈮、鈦、釷、銻、銻、銀和金，在 300 氧化狀態下，其填充量點碳撐體之 0.05~20 重量%。

11. 一種燃料電池，其係至少具有一個塗佈著如申請專利範圍第 1 或 10 項之觸媒材料的電極。

12. 一種電極，其係塗佈著如申請專利範圍第 1 或 10 項中的觸媒材料。

13. 一種製備碳支撐含貴金屬的巨環化合物先質之方法，此先質為如申請專利範圍 1 或 10 項中的觸媒材料之先質，其步驟包括將貴金屬巨環化合物溶在水性或有機溶劑中形成溶液，然後將導電性碳加入溶液中，接著將巨環化合物材料吸附到碳撐體上面，最後將碳支撐巨環化合物材料分離。

14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中溶液在碳加入之後再攪拌 1~16 小時。

15. 一種活化碳支撐貴金屬之方法，其中該貴金屬含有如申請專利範圍第 1 或 10 項之觸媒材料之巨環化合物先質，此活化作用可以使得金屬之氧化狀態改變，其步驟包括

## 六、申請專利範圍

重複地掃掠一外加電位給帶有碳支撐巨環化合物先質並且沉浸在酸性電解液中之電極。

16如申請專利範圍第15項之方法，其中外加電位是介於0.

05~2.0V 之間。 |  
—

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

211624

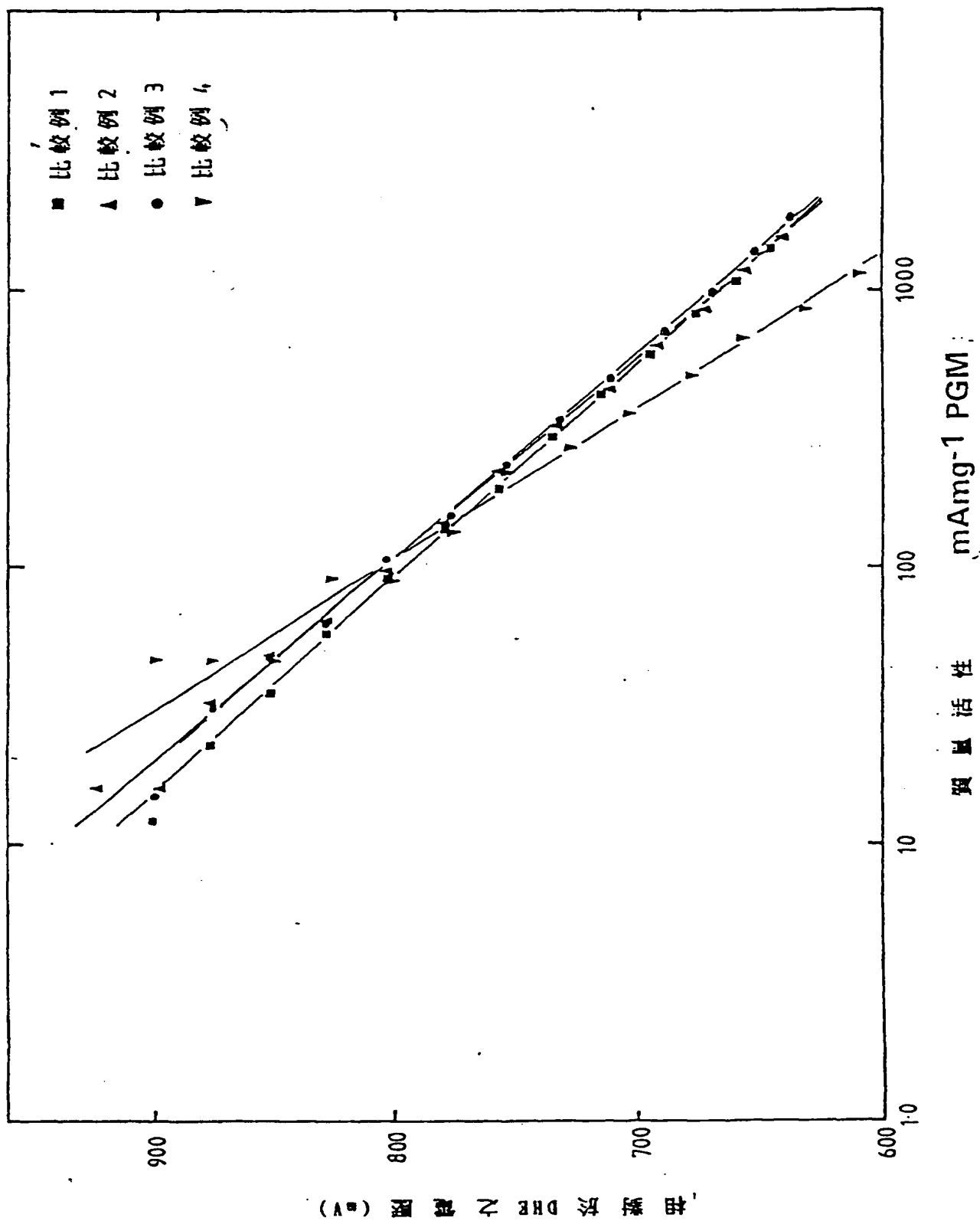
(圖) 1~6

1/6

公告本

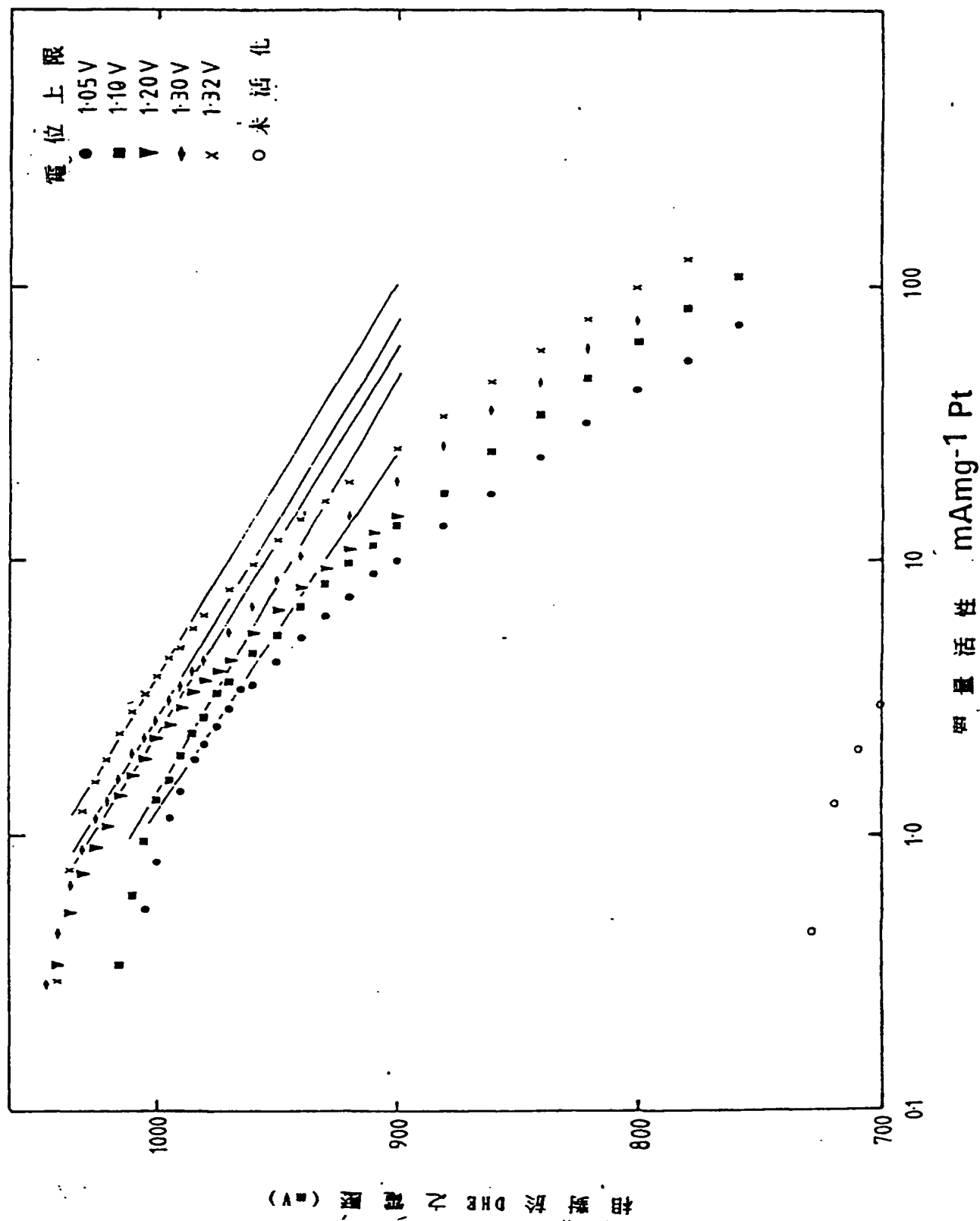
第1圖

81103475

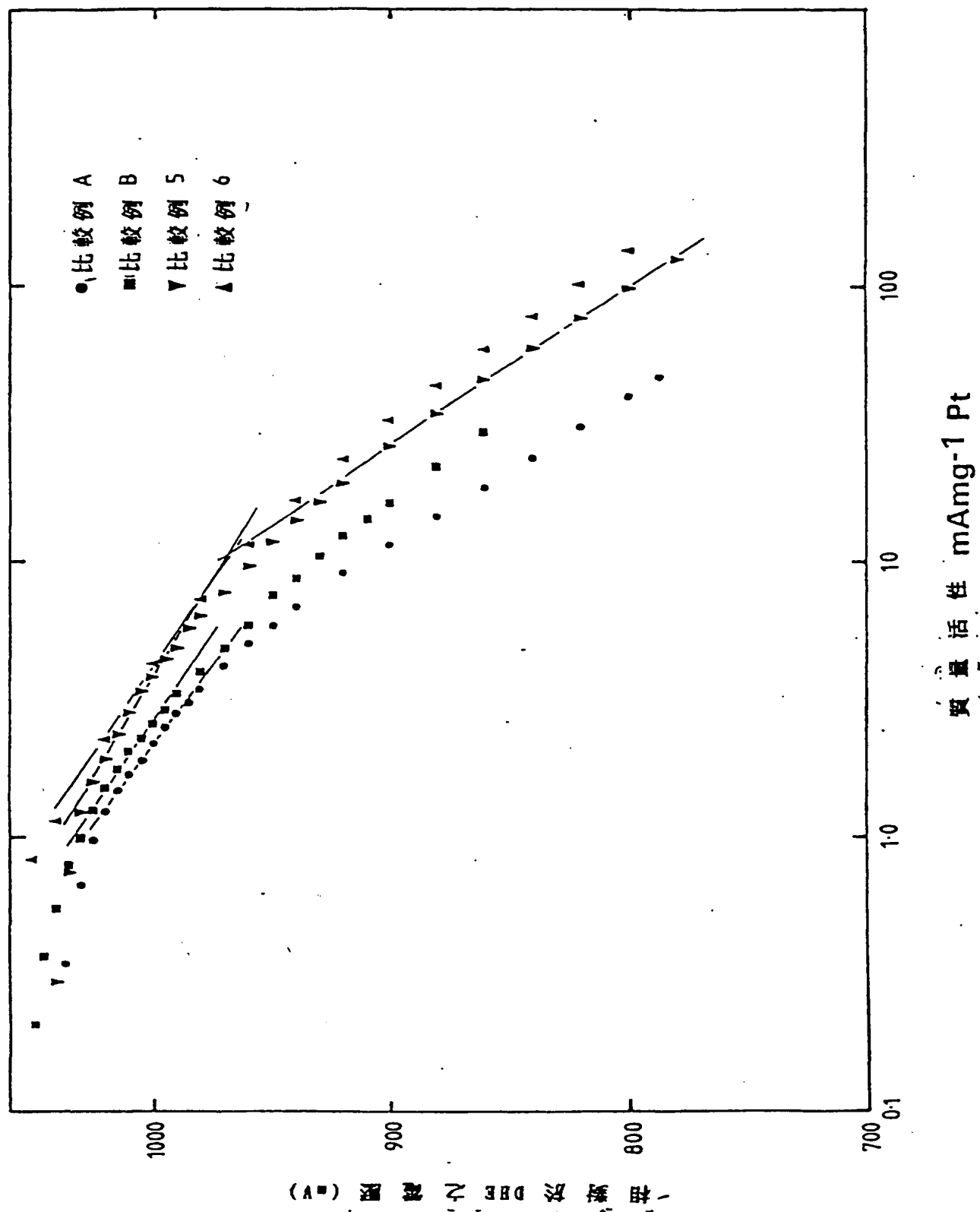




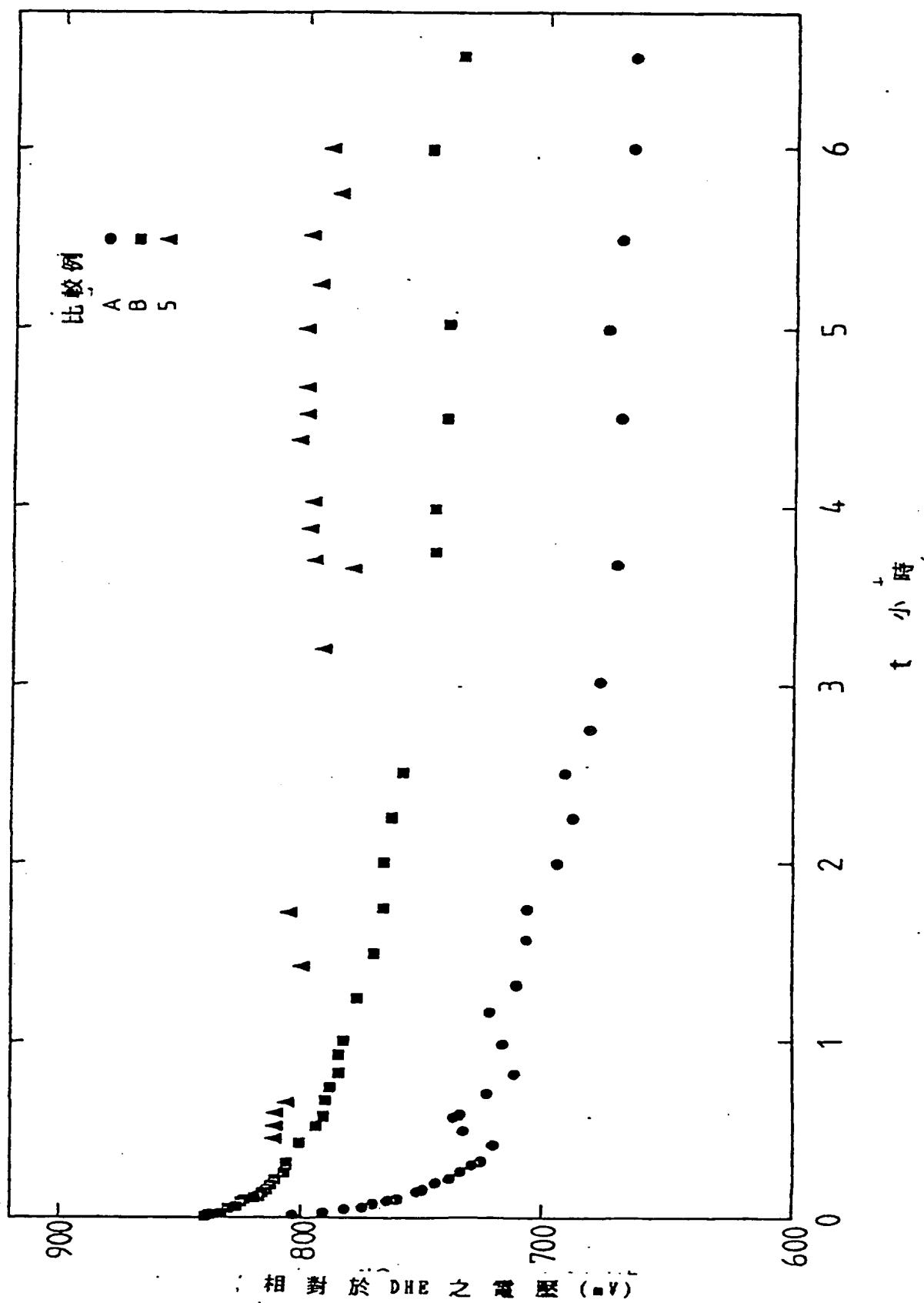
## 第 2 圖



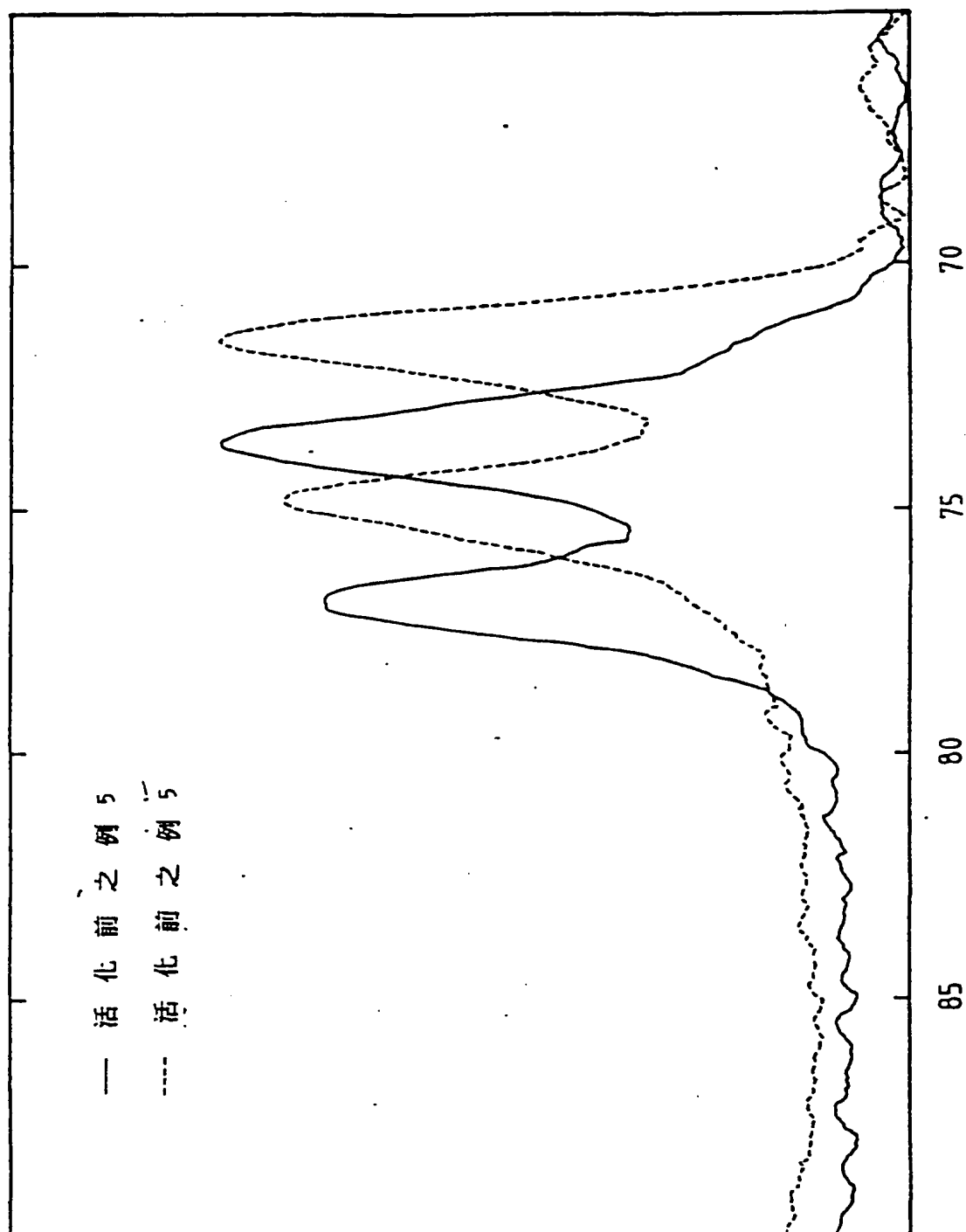
## 第 3 圖



# 第 4 圖



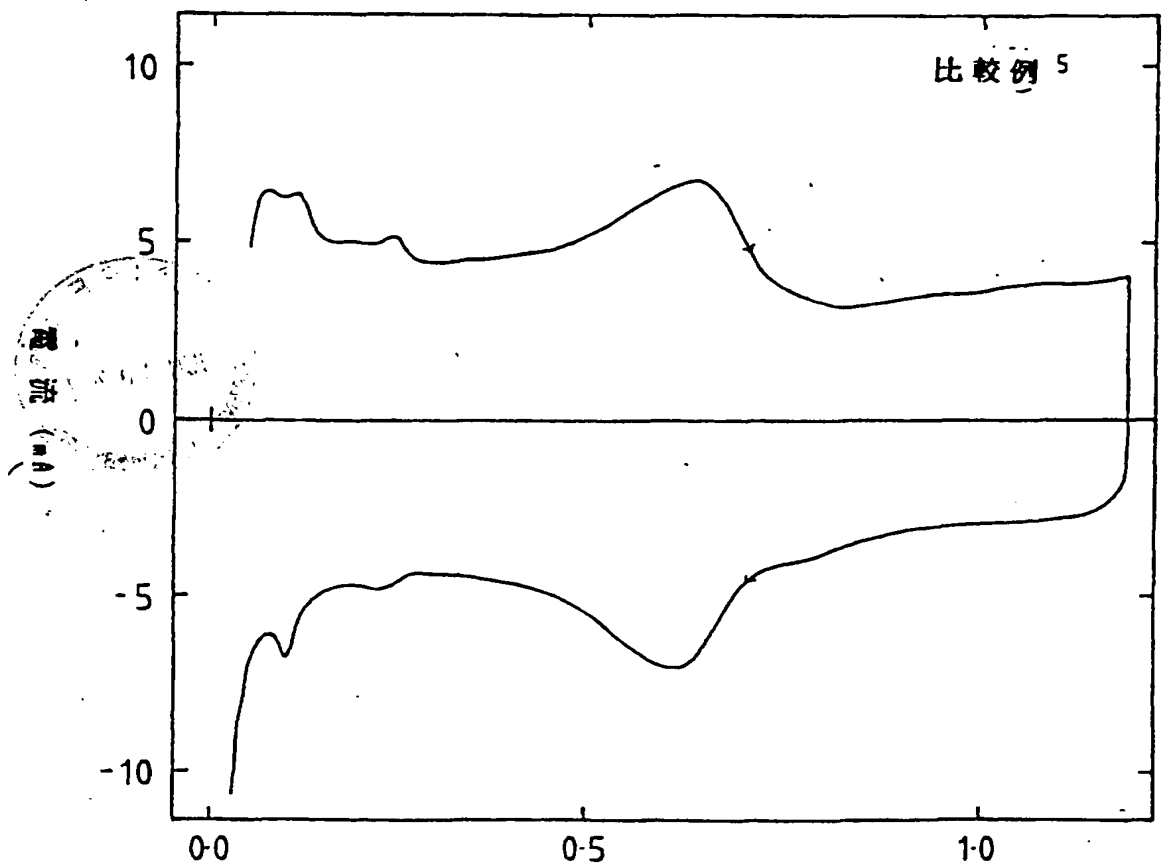
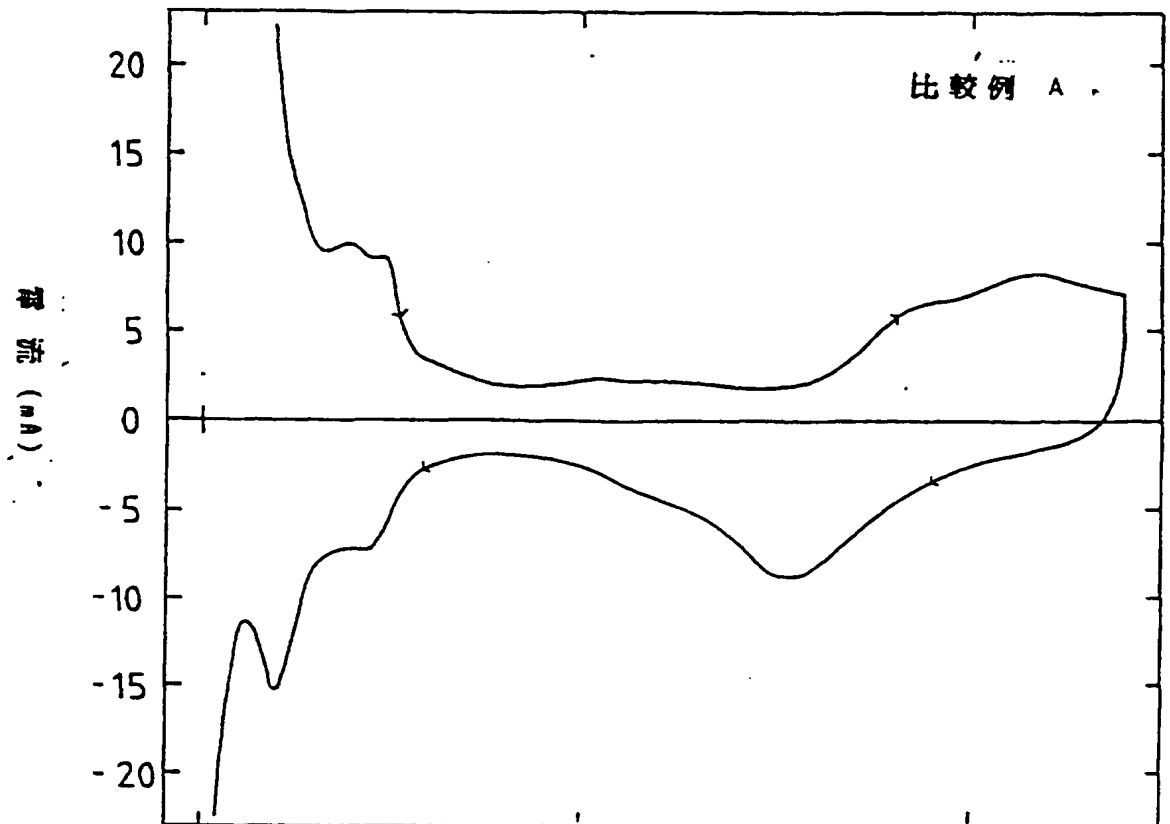
# 第 5 圖



試 驗 結 果

211624

## 第 6 圖



相對於 DHE 之電壓 (V)